

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 5 月 19 日 (19.05.2005)

PCT

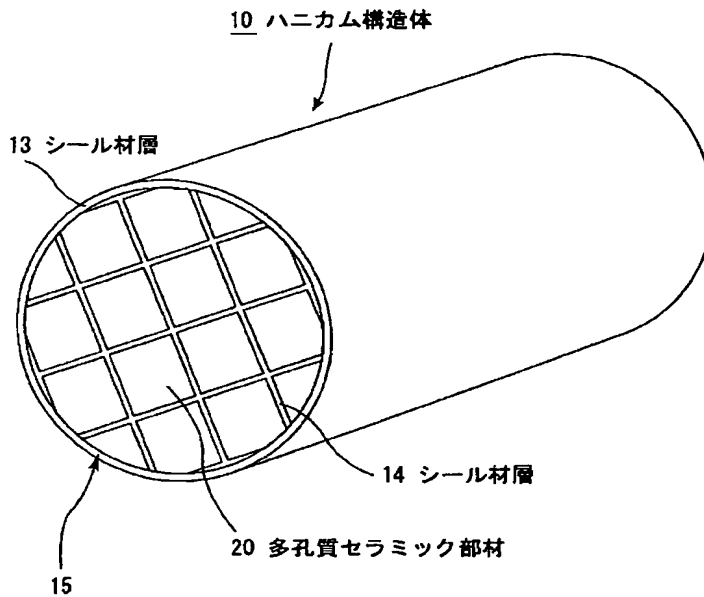
(10) 国際公開番号
WO 2005/044422 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01D 39/20, 53/94, B01J 35/04, C04B 38/00 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016442 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田豊 (YOSHIDA, Yutaka) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡
(22) 国際出願日: 2004 年 11 月 5 日 (05.11.2004) 揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場
(25) 国際出願の言語: 日本語 内 Gifu (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒
(30) 優先権データ: 特願2003-378708 2003 年 11 月 7 日 (07.11.2003) JP 5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町 2 丁目 1 番地 Gifu (JP). 中央ビル Osaka (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体



10...HONEYCOMB STRUCTURE BODY
13...SEAL MATERIAL LAYER
14...SEAL MATERIAL LAYER
20...POROUS CERAMIC MEMBER

(57) Abstract: An exhaust gas-purifying honeycomb filter having excellent efficiency of recovering particulates collected is provided. A honeycomb structure body is formed by assembling one or more of column-like porous ceramic members in each of which a large number of through-holes are arranged in the longitudinal direction and either end of each through-hole is sealed. A porous ceramic member is a composite body made from ceramic particles and silicon. A catalyst is carried on a wall portion. The opening ratio α (%) of the honeycomb structure body and the amount β (g/L) carried of the catalyst have a relation of the following expression: $9.8 - 0.125 \times \alpha \leq \beta \dots(1)$

(57) 要約: 本発明は、捕集したパーティキュレートの再生効率に優れた排気ガス浄化用ハニカムフィルタを提供することを目的とするものであり、本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設され、これらの貫通孔のいずれか一方の端部が封止されてなる柱状の多孔質セラミック部材が、1又は2以上集合してなるハニカム構造体であって、上記多孔質セラミック部材は、セラミック粒子とシリコンとからなる複合体であるとして

もに、上記壁部には、触媒が担持されており、上記ハニカム構造体の開口率 α (%)と上記触媒の担持量 β (g/L)とが、下記式(1)の関係を有することを特徴とする。 $9.8 - 0.125 \times \alpha \leq \beta \dots(1)$



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ハニカム構造体

技術分野

- [0001] 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパーティキュレート等を除去するフィルタ等として用いられるハニカム構造体に関する。

背景技術

- [0002] 近年、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれる様々な物質が、環境や人体に害を及ぼすことが問題となっており、排気ガスの規制が強化されてきている。

- [0003] 例えば、多くの自家用自動車等に用いられているガソリンエンジンから排出される排気ガスには、通常、HC、CO、NO_x等が含まれており、これらの物質を除去するために三元触媒が担持された触媒担体が排気ガス通路に配設された排気ガス浄化システムが開発されている。

- [0004] 図6は、このような排気ガス浄化システムにおいて使用される触媒担体を模式的に示した断面斜視図である。

図6に示したように、触媒担体70は、貫通孔71が壁部73を介して長手方向に多数並設された多孔質セラミックからなるハニカム構造体であり、壁部73に上記三元触媒が担持されている。

- [0005] そして、この貫通孔71に排気ガスを流通させて排気ガスと三元触媒とを接触させることにより、排気ガス中のHC及びCOが酸化され、NO_xが還元されて排気ガスが浄化される。

このとき、ガソリンエンジンに吸入される混合気の空燃比が理論空燃比近傍の狭い範囲でのみ、上記三元触媒は、排気ガス中のHC、CO、NO_x等の高い浄化率を示すため、上記ガソリンエンジンに吸入される混合気の空燃比が理論空燃比となるように制御されている。

- [0006] しかしながら、多くのバスやトラック等の大型輸送手段に使用されているディーゼルエンジンは、上述したガソリンエンジンに比べて高温で燃料の希薄な状態(酸素過剰状

態)で燃焼されるため、その排気ガス中のHC及びCOの含有量は、ガソリンエンジンから排出される排気ガスに比べて少ないものの、NO_xの含有量が多く、また、燃料である軽油に含まれている硫黄に起因したSO_xも含まれている。さらに、粒子状物質(パティキュレート)が多く含まれていることが大きな問題となっている。

- [0007] 図7は、ディーゼルエンジンから排出される排気ガス中に含まれるパティキュレートを捕集するハニカム構造体(ハニカムフィルタ)を模式的に示した一部切り欠き斜視図である。

図7に示したように、ハニカムフィルタ80は、貫通孔81が壁部83を介して長手方向に多数並設された多孔質セラミックからなるハニカム構造であり、貫通孔81の入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材84により、所謂、市松模様となるように目封じされ、一の貫通孔81に流入した排気ガスは、必ず貫通孔81を隔てる壁部83を通過した後、他の貫通孔81から流出するようになっており、排気ガスがこの壁部83を通過する際、パティキュレートが壁部83部分で補足され、排気ガスが浄化される。

- [0008] このようなハニカムフィルタは、上記排気ガス中のパティキュレートの捕集とともに、上記排気ガス中に含まれるHC、CO、NO_x等を酸化又は還元除去するために、これらの物質を除去するための触媒を担持させている。

また、上記ハニカムフィルタの壁部にある一定量以上のパティキュレートが捕集されると、圧力損失が高くなって使用することができなくなるため、捕集したパティキュレートを加熱分解除去してハニカムフィルタを再生する再生処理を施す必要がある。

- [0009] 近年、このようなハニカムフィルタの再生処理を低エネルギー、高効率で行う方法として、ハニカムフィルタの壁部にパティキュレートを酸化除去する触媒を担持させる方法が採られている。

通常、パティキュレート(すす)の燃焼温度は、約550〜630℃であるが、上記パティキュレートを酸化除去する触媒をハニカムフィルタの壁部に担持させると、触媒作用により、パティキュレートの燃焼温度を低下させることができる。

- [0010] このような触媒を担持させたハニカムフィルタとしては、例えば、コージュライト等を図7に示したハニカムフィルタのように成形した耐熱性担体の濾過壁(セル壁)の表面に、γ-アルミナからなる担持層を形成し、さらにその担持層にPt、Pd、Rh等の貴金属

からなる触媒活性成分を担持させたものがよく知られている(以下、担持方法(1)ともいう)。

[0011] 上記担持層として、γ-アルミナに無機質バインダを添加して混合、粉碎して得た微粉末をスラリーとし、このスラリーをコージェライト製ハニカム担体の壁面に均一に吹き付けて被覆する、所謂ウォッシュコートしてアルミナ層を形成したものがあある(例えば、特許文献1参照。)

[0012] しかしながら、上記ウォッシュコートされたアルミナ層は、コージェライト製ハニカム担体の壁面の気孔を埋めてしまい、また、上記アルミナ層は、気孔径及び気孔率が小さく、通気する際の抵抗が大きいため、アルミナ層を持たないハニカム担体と比べると、著しく圧力損失が高くなるという問題が生じていた。

さらに、上記アルミナ層に上記触媒活性成分を担持させて得られたハニカムフィルタを用いてパーティキュレートの捕集と再生処理とを行うと、その再生率は余り高いものではなかった。

[0013] そこで、本発明者らは、特許文献2に示すように、多孔質セラミック担体を形作る粒子単位毎にその表面がアルミナの薄膜にて被覆され、上記アルミナ薄膜の凹凸表面に触媒活性成分を担持させた技術を開発した(以下、担持方法(2)ともいう)。

[0014] 本発明者らが先に開発した技術(担持方法(2))は、多孔質セラミック担体を構成する各粒子間に生じた間隙を塞ぐことがなく、気孔は気孔としてそのまま維持することとなり、上記担持方法(1)に比べて圧力損失の小さいフィルタであった。

[0015] ところが、担持方法(2)を用いて排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造し、実際にパーティキュレートの捕集及び再生処理を行うと、その再生処理の方法によっては、予想に反して再生率が余り高くないものであった。

[0016] 特許文献1:特開平05-68892号公報

特許文献2:特開2001-137714号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0017] そこで、本発明者らは、捕集したパーティキュレートの再生効率に優れる排気ガス浄化用ハニカムフィルタを得るために、さらに鋭意研究を行った結果、従来の排気ガス浄

化用ハニカムフィルタを構成するハニカム構造体の開口率及び触媒担持量は、一定の値に定められたものであり、これでは、必ずしも再生効率に優れたハニカムフィルタとならないことが判明した。

課題を解決するための手段

[0018] そこで、さらに研究を進めた結果、捕集したパーティキュレート再生率は、排気ガス浄化用ハニカムフィルタの開口率と触媒の担持量とに密接に関係していること、及び、シリコンが、排気ガスの浄化をするための触媒に深く係わることに注目し、上記ハニカムフィルタの開口率と触媒の担持量を所定の範囲に設定し、シリコンを用いて複合体を構成することにより、ハニカムフィルタの再生率を向上させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0019] 本発明は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設され、これらの貫通孔のいずれか一方の端部が封止されてなる柱状の多孔質セラミック部材が、1又は2以上集合してなるハニカム構造体であって、
上記多孔質セラミック部材は、セラミック粒子とシリコンとからなる複合体であるとともに、上記壁部には、触媒が担持されており、
上記ハニカム構造体の開口率 α (%)と上記触媒の担持量 β (g/L)とが、下記式(1)の関係を有することを特徴とするハニカム構造体である。

$$9.8 - 0.125 \times \alpha \leq \beta \cdots (1)$$

発明の効果

[0020] 本発明のハニカム構造体では、上記ハニカム構造体の開口率 α (%)と上記触媒の担持量 β (g/L)とが、上記式(1)の関係を有する。このことは、壁部に蓄積されたパーティキュレートを酸化除去するために必要な触媒が十分に担持されていることを意味しており、このため、ハニカム構造体の再生処理を行うと、その再生率が非常に優れたものとなる。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 本発明は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設され、これらの貫通孔のいずれか一方の端部が封止されてなる柱状の多孔質セラミック部材が、1又は2以上集合してなるハニカム構造体であって、

上記多孔質セラミック部材は、セラミック粒子とシリコンとからなる複合体であるとともに、上記壁部には、触媒が担持されており、

上記ハニカム構造体の開口率 α (%) と上記触媒の担持量 β (g/L) とが、下記式(1)の関係の有することを特徴とするハニカム構造体である。

$$9.8 - 0.125 \times \alpha \leq \beta \cdots (1)$$

[0022] 本発明において、「ハニカム構造体の開口率」とは、ハニカム構造体の長手方向に垂直な方向(貫通孔の長手方向に垂直な方向)の断面において、該断面の面積に対する貫通孔の断面の面積の比をいう。本発明における、一般的な排気ガス浄化用(パティキュレート捕集用)フィルタとして用いられるハニカム構造体においては、隔壁と貫通孔と封止部との三種類からなるものである。よって、本発明における開口率とは、ハニカム構造体の断面面積に対して、貫通孔と封止部の面積の和(フィルタの断面から隔壁の面積の和を差し引く)との比になる。

従って、両端部の封止部分が略同量になっていない場合(例えば、両端部の封止部の数を違えるように変えている場合、貫通孔の断面形状を変えていた場合等)においても、その封止形状は考慮にいれず、上述した方法で算出する。

ハニカム形状が長手方向に向って、テーパ形状に広がっている場合においては、長手方向の断面の平均で算出するのが望ましい。

なお、ハニカム構造体においてシール材層が形成されている場合、ハニカム構造体の断面面積には、シール材層の占める部分は含まないこととする。

[0023] 本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が、1又は2以上集合してなるものであり、上記壁部に触媒が担持されている。

上記ハニカム構造体は、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束し、組み合わせられた集合体として構成されたものであってもよく(以下、「集合体型ハニカム構造体」ともいう)、また、全体が単一の部材として形成された多孔質セラミック部材から構成されていてもよい。(以下、「一体型ハニカム構造体」ともいう)。

[0024] 本発明のハニカム構造体が集合体型ハニカム構造体の場合、壁部は、多孔質セラミ

ック部材の貫通孔を隔てる隔壁と、多孔質セラミック部材の外壁及び多孔質セラミック部材間の接着材層として機能しているシール材層とから構成されており、上記多孔質セラミック部材の隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能する。即ち、上記壁部の一部が粒子捕集用フィルタとして機能する。

一方、本発明のハニカム構造体が一体型ハニカム構造体の場合、壁部は、一種類の隔壁のみにより構成されており、上記壁部の全部が粒子捕集用フィルタとして機能する。

[0025] 図1は、本発明のハニカム構造体の一例である集合体型ハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、図2(a)は、図1に示した集合体型ハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示した多孔質セラミック部材のA-A線断面図である。

[0026] 図1及び図2に示したように、この集合体型ハニカム構造体10では、多孔質セラミック部材20がシール材層14を介して複数個結束されてセラミックブロック15を構成し、このセラミックブロック15の周囲には、排気ガスの漏れを防止するためのシール材層13が形成されている。

[0027] また、この多孔質セラミック部材20は、図2(b)に示したように、貫通孔21のうち、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材22により目封じされ、一の貫通孔21に流入した排気ガスは、必ず貫通孔21を隔てる隔壁23を通過した後、他の貫通孔21から流出されるようになっており、これらの貫通孔21同士を隔てる隔壁23が粒子捕集用フィルタとして機能するようになっている。

さらに、本発明の集合体型ハニカム構造体10において、隔壁23には図示しない触媒サポート材層を介して触媒が付与されている。

[0028] また、図3(a)は、本発明ハニカム構造体の別の一例である一体型ハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのB-B線断面図である。

[0029] 図3(a)に示したように、一体型ハニカム構造体30は、多数の貫通孔31が壁部33を隔てて長手方向に並設された一の多孔質セラミックからなるセラミックブロック35を構成し、壁部33の全部が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成されている。即ち、一体型ハニカム構造体30に形成された貫通孔31は、図3(b)に示したように、

排気ガスの入口側又は出口側のいずれかが封止材32により目封じされ、一の貫通孔31に流入した排気ガスは、必ず貫通孔31を隔てる壁部33を通過した後、他の貫通孔31から流出されるようになっている。

そして、本発明の一体型ハニカム構造体30に流入された排気ガス中に含まれるパーティキュレートは、壁部33を通過する際、壁部33で捕捉され、排気ガスが浄化されるようになっている。

さらに、本発明に係る一体型ハニカム構造体30において、壁部33には図示しない触媒サポート材層を介して触媒が付与されている。

また、図3には示していないが、セラミックブロック35の周囲には、図1に示した集合体型ハニカム構造体10と同様に、シール材層が形成されていてよい。

[0030] 本発明のハニカム構造体において、ハニカム構造体の壁部に担持する触媒の担持方法としては、上述した担持方法(1)又は担持方法(2)のいずれの方法によるものであってもよい。

[0031] また、上記壁部で捕捉される排気ガス中のパーティキュレートは、上記壁部の気孔率や気孔径によっては、パーティキュレートが壁部の表面に蓄積される場合と、パーティキュレートが壁部の内部にまで浸透する場合とがあり、本発明のハニカム構造体では、いずれの場合であってもよい。

[0032] ただし、本発明のハニカム構造体において、壁部に担持された触媒の担持方法が上述した担持方法(1)による場合、上記壁部で捕捉される排気ガス中のパーティキュレートは、壁部の表面に蓄積されることが望ましい。担持方法(1)は、壁部の表面に触媒サポート材層を形成し、該触媒サポート材層に触媒を担持させる方法であるため、壁部の内部にまで浸透したパーティキュレートを触媒により酸化浄化させることが困難であるからである。

一方、壁部に担持された触媒の担持方法が上述した担持方法(2)による場合、上記壁部で捕捉される排気ガス中のパーティキュレートは、壁部の内部にまで浸透することが望ましい。担持方法(2)は、壁部を構成する粒子毎に触媒サポート材層を被覆し、該触媒サポート材層の凹凸表面に触媒を担持させる方法であるため、壁部の内部にまで浸透したパーティキュレートを好適に酸化浄化させることができるからである。

[0033] さらに、本発明のハニカム構造体の壁部で捕捉したパティキュレートを上記壁部に担持させた触媒により酸化浄化する方法としては特に限定されず、例えば、ある程度パティキュレートを蓄積させ、ハニカム構造体の圧力損失が高くなると、ヒータ等の加熱手段やポストインジェクションによりハニカム構造体を触媒が機能することができる温度にまで加熱し、パティキュレートを酸化浄化させる方法（以下、再生方法（1）ともいう）や、トヨタ自動車株式会社のDPNR（Diesel Particulate-NO_x Reduction System）のような排気ガス中のNO_xの還元時に生じる活性酸素を利用して壁部に捕捉されたパティキュレートの酸化浄化を頻繁に起こす方法（以下、再生方法（2）ともいう）等が挙げられる。

[0034] 本発明のハニカム構造体では、上記再生方法（1）によりハニカム構造体の再生処理を行う場合、壁部に担持される触媒の担持方法は、上述した担持方法（1）であり、壁部の表面にのみパティキュレートを蓄積させることが望ましい。

再生方法（1）は、ある程度のパティキュレートを蓄積させた後にその再生処理を行うため、パティキュレートが壁部の内部にまで浸透する場合、再生処理が行われるまでに蓄積するパティキュレートの量が多くなりすぎ、壁部の表面にもパティキュレートが蓄積されることとなる。このような状態でハニカム構造体の再生処理を行うと、酸化浄化されるパティキュレートの大部分は、壁部の表面に蓄積されたパティキュレートとなり、壁部の内部に蓄積されたパティキュレートは、殆ど酸化浄化されず、実質上、壁部の表面の触媒のみしか使用しないこととなるからである。

[0035] 一方、上記再生方法（2）によりハニカム構造体の再生処理を行う場合、壁部に担持される触媒の担持方法は、上述した担持方法（2）であり、壁部の内部にまでパティキュレートが浸透することが望ましい。

[0036] 再生方法（2）では、壁部の内部に蓄積されたパティキュレートをすぐに酸化浄化するため、壁部の内部や表面に担持された触媒を効率よく使用することができるからである。

勿論、担持方法（2）を用いて、再生の条件を変えて壁部の内部でパティキュレートが詰まる前に、酸化させてやれば、再生方法（1）を用いることも十分可能である。

本発明のハニカム構造体は、セラミック粒子とシリコンの複合体であることを特徴とす

る。

ハニカム構造体を製造する際、セラミック粒子とシリコンの複合材を用いることで、排気ガスの浄化を向上させることを見出し、さらに研究を進めて、ハニカム構造体の開口率 α (%)と壁部に担持された触媒の担持量 β (g/L)との間に最適な範囲を導き出したのが本発明である。

[0037] 一般的に、セラミックは、共有結合性のものとイオン結合性のものの2種類のものが存在する。この場合、共有結合性、イオン結合性のものは、殆ど電荷の移動がない。しかしながら、シリコンは、上述したセラミックに比べると、電荷の移動が自由におこる物質である。したがって、シリコンと貴金属(Pt等)が近くに存在すると、貴金属に、電荷の移動がスムーズに起こりやすくなって、通常のセラミックのみの触媒担体に比べて貴金属が電荷を持ち、ガス等を活性化しやすくなる。

[0038] ガス等の活性化とは、例えば、低温域(250〜500℃程度)において、排気ガスに含まれるNO_xをガス状活性化剤にすることができる。即ち、排気ガス中のNOを酸化させて、高い酸化力を持つNO₂にすることが可能になる。還元雰囲気時は、NO₂は非常に活性が高いものであって、そのガス状活性化剤によって、パティキュレートの酸化を促すことができると考えられる。

[0039] 活性化された酸素は活性化されていない酸素と比べて、パティキュレートと低温での酸化反応が起こりやすくなる。このため、活性化された酸素によりパティキュレートの酸化を促すことができると考えられる。

以上のように、セラミック粒子とシリコンの複合材を用いることで、シリコンによる排気ガスの浄化を向上させることを見出し、鋭意研究した結果、以下の最適な範囲を導き出したのである。

[0040] 本発明のハニカム構造体において、ハニカム構造体の開口率 α (%)と触媒の担持量 β (g/L)とが、下記式(1)の関係を有する。

[0041] $9.8 - 0.125 \times \alpha \leq \beta \cdots (1)$

[0042] 本発明のハニカム構造体では、ハニカム構造体の開口率 α により必要な触媒の担持量 β が変動し、上記式(1)より、ハニカム構造体の開口率 α が低い場合、触媒の担持量 β の下限値が大きくなり、ハニカム構造体の開口率 α が高い場合、触媒の担持

量 β の下限値が小さくなる。

- [0043] ハニカム構造体の開口率 α が低い場合、該ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面に占める壁部の割合が高くなる。より具体的にいうと、次の場合に開口率が低くなる。すなわち、(1)壁の厚みを増大させる。(2)貫通孔の数を多く、貫通孔の断面積を小さくする。

ところが、上述した条件は、基本的に圧力損失が高くなることになるので、あまり、好ましくはない。

- [0044] (1)、(2)の場合においては、圧力損失を低減させるためには、フィルタの多孔度を向上させること(気孔率を大きくすること)が要求される。フィルタの多孔度を向上させると、パーティキュレートが壁部の内部まで浸透するため、壁部の深層部にも触媒を担持させる必要が生じてくる。そこで、触媒量を増加させる必要が生じるのである。

- [0045] ハニカム構造体の開口率 α が高い場合、該ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面に占める壁部の割合が低くなる。より具体的にいうと、次の場合に開口率が高くなる。(3)壁の厚みを薄くする。(4)貫通孔の数を少なく、貫通孔の断面積を大きくする。ところが、上述した条件は、強度が低くなることになるのであまり好ましくはない。(3)、(4)の場合においては、強度を向上させるためには、フィルタの多孔度を低減させ、気孔率を小さくすることが要求される。フィルタの気孔率を低減させるとパーティキュレートが壁部の表面にのみ蓄積される。そして、壁部の表面にのみ触媒を担持すればよいので、触媒量を減らすことが可能になる。

- [0046] 図4は、本発明のハニカム構造体におけるハニカム構造体の開口率 α (%)と触媒担持量 β (g/L)との関係を示したグラフである。

即ち、上記式(1)は、図4に示した直線(1)の上側の領域を示しており、本発明のハニカム構造体において、上記開口率 α と触媒担持量 β とは、直線(1)の上側の領域に存在するいずれかの値となる。

具体的には、上記ハニカム構造体の開口率 α が40%である場合、触媒の担持量 β は、4.8g/L以上となり、上記ハニカム構造体の開口率が50%である場合、触媒の担持量 β は、3.55g/L以上となり、上記ハニカム構造体の開口率が60%である場合、触媒の担持量 β は、2.3g/L以上となる。

- [0047] また、本発明のハニカム構造体において、ハニカム構造体の開口率 α (%)と触媒の担持量 β (g/L)とが、下記式(2)の関係を有することが望ましい。
- [0048] $13 - 0.125 \times \alpha \geq \beta \cdots (2)$
- [0049] 上記式(2)より、本発明のハニカム構造体において、ハニカム構造体の開口率 α が低い場合、触媒の担持量 β の望ましい上限値が大きくなり、ハニカム構造体の開口率 α が高い場合、触媒の担持量 β の望ましい上限値が小さくなる。
- [0050] 本発明のハニカム構造体において、触媒の担持量 β は、上記式(1)の関係を満たす必要があるが、ハニカム構造体の開口率 α に対して触媒の担持量 β が大きくなり過ぎると、触媒粒子間の距離を近づけることになり、上記触媒のシンタリングが早く起こりやすくなるため、上記ハニカム構造体の開口率 α と触媒の担持量 β とは、上記式(2)に示す関係を満たすことが望ましい。
- [0051] 上記式(2)は、図4に示した直線(2)の下側の領域を示しており、本発明のハニカム構造体において、上記開口率 α と触媒担持量 β とは、上述した直線(1)と直線(2)とに挟まれた領域Aに存在するいずれかの値となることが望ましい。
- 具体的には、上記ハニカム構造体の開口率 α が40%である場合、触媒の担持量 β は、8.0g/L以下であることが望ましく、上記ハニカム構造体の開口率が50%である場合、触媒の担持量 β は、6.75g/L以下であることが望ましく、上記ハニカム構造体の開口率が60%である場合、触媒の担持量 β は、5.5g/L以下であることが望ましい。
- [0052] 上記ハニカム構造体の開口率を低くする方法としては、上記壁部の厚さを厚くする方法とセル密度を高くする方法とが挙げられる。この場合、本発明のハニカム構造体を用いてなる排気ガス浄化装置の圧力損失は高くなる傾向にあり、強度は高くなる傾向にある。
- ここで、上記「セル密度」とは、上記ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面において、所定の面積(例えば、1平方インチ)に存在する貫通孔の個数をいう。
- [0053] 本発明のハニカム構造体の触媒担持方法が担持方法(1)であり、ハニカム構造体の再生方法が再生方法(1)である場合、上記ハニカム構造体の開口率を低くする方法は、セル密度を高くする方法であることが望ましい。本発明のハニカム構造体のセル

密度を高くすると、貫通孔の内壁、即ち、壁部の面積(濾過可能面積)が大きくなり、壁部の表面に蓄積されたパーティキュレートと触媒との反応箇所が増大し、本発明のハニカム構造体の再生処理を効率よく行うことができるからである。

[0054] また、本発明のハニカム構造体の触媒担持方法が担持方法(2)であり、ハニカム構造体の再生方法が再生方法(2)である場合、上記ハニカム構造体の開口率を低くする方法は、上記壁部の厚さを厚くする方法であることが望ましい。本発明のハニカム構造体の壁部の厚さを厚くすると、壁部の内部に蓄積させたパーティキュレートと触媒との反応箇所が増加し、本発明のハニカム構造体の再生処理を効率よく行うことができるからである。

[0055] 一方、上記ハニカム構造体の開口率を高くする方法としては、上記壁部の厚さを薄くする方法とセル密度を低くする方法とが挙げられる。この場合、本発明のハニカム構造体を用いてなる排気ガス浄化装置の圧力損失は低くなる傾向にあり、強度は低くなる傾向にある。

[0056] 本発明のハニカム構造体の触媒担持方法が担持方法(1)であり、ハニカム構造体の再生方法が再生方法(1)である場合、上記ハニカム構造体の開口率を高くする方法は、上記壁部の厚さを薄くする方法であることが望ましい。本発明のハニカム構造体の壁部の厚さを薄くすると、貫通孔の内壁、即ち、壁部の面積(濾過可能面積)が大きくなり、壁部の表面に蓄積されたパーティキュレートと触媒との反応箇所が増大し、本発明のハニカム構造体の再生処理を効率よく行うことができるからである。

[0057] また、本発明のハニカム構造体の触媒担持方法が担持方法(2)であり、ハニカム構造体の再生方法が再生方法(2)である場合、上記ハニカム構造体の開口率を高くする方法は、上記セル密度を低くする方法であることが望ましい。本発明のハニカム構造体のセル密度を低くすると、壁部の内部に蓄積させたパーティキュレートと触媒との反応箇所が増加し、本発明のハニカム構造体の再生処理を効率よく行うことができるからである。

[0058] 本発明のハニカム構造体において、ハニカム構造体の開口率 α の下限値は、40%であることが望ましい。開口率 α の下限値が40%未満であると、圧力損失が高くなりすぎたり、強度が低くなったりする。また、シリコンとの接触確率が減少してしまう。この

とき、触媒の担持量 β は、上記式(1)より4.8g/L以上となる。

上記ハニカム構造体の開口率 α のより望ましい下限値は、45%であり、さらに望ましい下限値は50%である。このとき、触媒の担持量 β は、上記式(1)よりそれぞれ4.18g/L以上、3.55g/L以上となる。

- [0059] 本発明のハニカム構造体において壁部に担持される触媒としては特に限定されず、例えば、Pt、Rh、Pd、Ce、Cu、V、Fe、Au、Ag等の貴金属等が挙げられる。これらのなかでは、Ptが好適に用いられる。また、上記貴金属等は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。これらの触媒により、排気ガス中に含まれるHC、COを浄化することもできる。
- [0060] 上記触媒を担持させる際に用いる触媒サポート材層の材料としては特に限定されず、例えば、アルミナ、チタニア等が挙げられ、なかでも、アルミナが好適に用いられる。
- [0061] また、本発明のハニカム構造体には、本発明の目的を阻害しない範囲で、上記触媒のほかに、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の触媒を担持させてもよい。本発明のハニカム構造体を用いて排気ガス中に含まれるNO_xを浄化することができるようになるからである。
- [0062] 図1や図3に示した本発明のハニカム構造体では、その形状は円柱状であるが、本発明において、ハニカム構造体は、柱状であれば円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の形状のものであってもよい。
- [0063] 本発明のハニカム構造体において、ハニカム構造体を構成するセラミック粒子としては特に限定されず、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック等を挙げることができる。これらのなかでは、耐熱性が高く、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も大きい炭化珪素が望ましい。
- [0064] また、ハニカム構造体の気孔率は特に限定されないが、20〜80%程度であることが望ましい。気孔率が20%未満であると、本発明のハニカム構造体がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、気孔率が80%を超えると、ハニカム構造体の強度が低下して容易に破壊されることがある。
- なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡

(SEM)による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

[0065] また、上記ハニカム構造体の平均気孔径は5〜100 μm であることが望ましい。平均気孔径が5 μm 未満であると、パティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、平均気孔径が100 μm を超えると、パティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能することができないことがある。

[0066] 上記ハニカム構造体を構成するセラミック粒子の平均粒子径は、1〜100 μm が好ましい。シリコンは、これらセラミック粒子を接合するようにセラミック粒子の間に形成されている。

セラミック粒子とシリコンとの重量比は、セラミック粒子100重量部に対してシリコン5〜100重量部が好ましい。

[0067] 上記ハニカム構造体の貫通孔に封止された封止材は、多孔質セラミックからなるものであることが望ましい。

本発明のハニカム構造体において、上記封止材が封止されたハニカム構造体は、多孔質セラミックからなるものであるため、上記封止材を上記ハニカム構造体と同じ多孔質セラミックとすることで、両者の接着強度を高くするとともに、封止材の気孔率を上述したハニカム構造体と同様に調整することで、上記ハニカム構造体の熱膨張率と封止材の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材と壁部との間に隙間が生じたり、封止材や封止材に接触する部分の壁部にクラックが発生したりすることを防止することができる。

[0068] 上記封止材が多孔質セラミックからなる場合、その材料としては特に限定されず、例えば、上述したハニカム構造体を構成するセラミック材料と同様の材料を挙げることができる。

[0069] 本発明のハニカム構造体が図1に示した集合体型フィルタである場合、シール材層13、14は、多孔質セラミック部材20間、及び、セラミックブロック15の外周に形成されている。そして、多孔質セラミック部材20間に形成されたシール材層14は、複数の多孔質セラミック部材20同士を結束する接着剤としても機能し、一方、セラミックブロック15の外周に形成されたシール材層13は、本発明のハニカム構造体10を内燃機関

の排気通路に設置した際、セラミックブロック15の外周から排気ガスが漏れ出すことを防止するための機能を有する。

- [0070] 上記シール材層を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダーと、有機バインダーと、無機繊維及び／又は無機粒子とからなるもの等を挙げることができる。

なお、上述した通り、本発明のハニカム構造体において、シール材層は、多孔質セラミック部材間、及び、セラミックブロックの外周に形成されているが、これらのシール材層は、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、上記シール材層が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じものであってもよく、異なるものであってもよい。

- [0071] 上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

- [0072] 上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

- [0073] 上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。

- [0074] 上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスキー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

- [0075] シール材層14は、緻密体からなるものであってもよく、その内部への排気ガスの流入が可能なように、多孔質体であってもよい。

- [0076] 次に、上述した本発明のハニカム構造体の製造方法の一例について説明する。

本発明のハニカム構造体を製造するには、まず、触媒サポート材層を介して触媒を

担持させるためのセラミックブロックを製造する。

[0077] 本発明のハニカム構造体の構造が図3に示したような、その全体が一の焼結体から構成された一体型フィルタである場合、まず、上述したようなセラミックからなるセラミック粉末とシリコン粉末とを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図3に示した一体型ハニカム構造体30と略同形状のセラミック成形体を作製する。

[0078] 上記原料ペーストは、製造後のセラミックブロックの気孔率が20～80%となるものであれば特に限定されず、例えば、上述したようなセラミック粉末及びシリコン粉末にバインダー及び分散媒液を加えたものを挙げることができる。

[0079] 上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1～10重量部程度が望ましい。

[0080] 上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒；メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように、適量配合される。

[0081] これらセラミック粉末、シリコン粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練した後、押出成形して上記セラミック成形体を作製する。

[0082] また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。

[0083] さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)及びムライトバルーン等を挙げることができる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

- [0084] そして、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機及び凍結乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封止材となる封止材ペーストを充填し、上記貫通孔に目封じする封止処理を施す。
- [0085] 上記封止材ペーストとしては、後工程を経て製造される封止材の気孔率が20〜80%となるものであれば特に限定されず、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができるが、上記原料ペーストで用いたセラミック粉末に潤滑剤、溶剤、分散剤及びバインダーを添加したものであることが望ましい。上記封止処理の途中で封止材ペースト中のセラミック粒子が沈降することを防止することができるからである。
- [0086] 次に、上記封止材ペーストが封止されたセラミック乾燥体に、所定の条件で脱脂、焼成温度1400〜1650℃で焼成を行うことにより、多孔質セラミックからなり、その全体が一の焼結体から構成されたセラミックブロックを製造することができる。
- なお、上記セラミック乾燥体の脱脂及び焼成の条件等は、従来から多孔質セラミックからなるハニカム構造体を製造する際に用いられている条件を適用することができる。
- [0087] また、本発明のハニカム構造体の構造が、図1に示したような、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された集合体型フィルタである場合、まず、上述したセラミック粉末及びシリコン粉末を主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図2に示した多孔質セラミック部材20のような形状の生成形体を作製する。
- [0088] なお、上記原料ペーストは、上述した一体型フィルタにおいて説明した原料ペーストと同様のものを挙げることができる。
- [0089] 次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させて乾燥体とした後、該乾燥体の所定の貫通孔に封止材となる充填材ペーストを封止し、上記貫通孔を目封じする封止処理を施す。
- なお、上記充填材ペーストは、上述した一体型フィルタにおいて説明した封止材ペーストと同様のものを挙げることができ、上記封止処理は、封止材ペーストを封止する対象が異なるほかは、上述した一体型フィルタの場合と同様の方法を挙げることができる。

[0090] 次に、上記封止処理を経た乾燥体に上述した一体型フィルタの場合と同様の条件で脱脂、焼成を行うことにより、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミック部材を製造することができる。

[0091] 次に、多孔質セラミック部材の側面に、シール材層14となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布してシール材ペースト層51を形成し、このシール材ペースト層51の上に、順次他の多孔質セラミック部材20を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状の多孔質セラミック部材20の積層体を作製する。

なお、上記シール材ペーストを構成する材料としては、上述した本発明のハニカム構造体において説明した通りであるのでここではその説明を省略する。

[0092] 次に、この多孔質セラミック部材20の積層体を加熱してシール材ペースト層51を乾燥、固化させてシール材層14とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図1に示したような形状に切削することで、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成されたセラミックブロックを製造することができる。

そして、この製造したセラミックブロックの外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層13を形成する。

[0093] このようにして製造したセラミックブロックはいずれも柱状であり、その構造は、図1や図3に示した通りである。

[0094] 次に、上記方法により製造したセラミックブロックの壁部に触媒サポート材層を介して触媒を担持させる。

[0095] 上記触媒サポート材層の材料としては、上述した本発明のハニカム構造体において説明した通りであるのでここでは、その説明を省略する。なお、以下の説明では、上記触媒サポート材層の材料としてアルミナを用いる場合について説明する。

[0096] 上述した担持方法(1)により上記セラミックブロックの壁部に上記触媒を担持させる場合、まず、アルミナに無機質バインダを添加して混合するとともに、粉碎して微粉体を作製する。

[0097] 上記アルミナとしては、例えば、 γ -アルミナが挙げられ、この γ -アルミナは、ゾルゲル法等により調製することができる。

また、上記無機バインダとしては特に限定されず、例えば、水和アルミナ等が挙げられる。

[0098] 次に、上記微粉体を純水と合わせ、スターラ等を用いて攪拌することでスラリーを調製する。

[0099] 次に、上記セラミックブロックに上記スラリーを吹き付けたり、上記スラリー中に上記セラミックブロックを浸漬したり等し、所謂、ウォッシュコートすることにより、上記スラリーをセラミックブロックの壁部表面に付着させる。

[0100] そして、上記スラリーをウォッシュコートしたセラミックブロックを所定の温度で乾燥、焼成することでセラミックブロックの壁部表面に触媒サポート材層を形成する。

[0101] また、上述した担持方法(2)により上記セラミックブロックの壁部に上記触媒を担持させる場合、まず、触媒サポート材層となるアルミニウム含有金属化合物の溶液を調製する。

[0102] 上記アルミニウム含有金属化合物の原料としては、金属無機化合物や金属有機化合物等の金属化合物が挙げられる。

上記金属無機化合物としては、例えば、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlCl_3 、 AlOCl 、 AlPO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等が挙げられ、なかでも、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ や AlCl_3 は、アルコール、水等の溶媒に溶解しやすく取扱いやすいので好適である。

[0103] 上記金属有機化合物としては、例えば、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレート等が挙げられる。

具体的には、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_3$ 等が挙げられる。

[0104] 溶媒としては、例えば、水、アルコール、ジオール、多価アルコール、エチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレン等があげられる。これらの溶媒は、上記金属化合物の溶解を考慮して少なくとも1種以上を混合して使用する。

[0105] また、上記溶液を調製する際に、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸等の触媒を添加してもよい。さらに、アルミナの耐熱性を向上させるために、Li、K、Ca、Sr、Ba、La、Pr、Nd、Si、Zrの単体又は化合物を上記金属化合物とともに添加してもよい。

[0106] 次に、上記アルミニウム含有金属化合物の溶液をゾルーゲル法により、セラミックブロックの壁部に含浸させる。

このとき、上記溶液をセラミックブロックの壁部の各セラミック粒子間の間隙である総ての気孔内に行き渡らせるため、例えば、容器内にセラミックブロックを入れて上記溶液を満たして脱気する方法や、セラミックブロックの一方から上記溶液を流し込み、他方より脱気する方法等を採用することが望ましい。

上記脱気する装置としては、例えば、アスピレータ、真空ポンプ等が挙げられる。

[0107] 次に、上記セラミックブロックを120～170℃、2時間程度加熱することで、上記溶液を蒸発除去させてゲル化させてセラミック粒子表面に固定するとともに、余分な溶液を除去し、300～500℃程度に加熱することで仮焼成する。

[0108] 次に、50～100℃、1時間以上で熱水処理を行う。

この熱水処理を行うことで、セラミック粒子の表面に形成したアルミナ薄膜が小繊維状(針状粒子)となって林立し、所謂植毛構造を呈して粗い表面の薄膜となる。

[0109] そして、500～1000℃、5～20時間程度の条件で焼成することで、セラミックブロックの壁部に触媒サポート材層を形成する。

[0110] 次に、上記いずれかの方法により形成した触媒サポート材層に触媒を担持させることで本発明のハニカム構造体を製造することができる。

[0111] このとき上記触媒サポート材層に担持させる触媒の担持量の下限値は、上記式(1)に上記セラミックブロックの開孔率 α を代入することで算出されるが、その上限値は、上記式(2)に上記セラミックブロックの開孔率 α を代入した値以下であることが望ましい。

[0112] 上記触媒を担持させる方法としては特に限定されず、例えば、含浸法、蒸発乾固法、平衡吸着法、インシピアント・ウェットネス法あるいはスプレー法等が挙げられる。

[0113] 図5は、本発明のハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[0114] 図5に示したように、排気ガス浄化装置600は、主に、本発明のハニカム構造体60、ハニカム構造体60の外方を覆うケーシング630、及び、ハニカム構造体60とケーシング630との間に配置された保持シール材620から構成されており、ケーシング630の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管640が接続されており、ケーシング630の他端部には、外部に連結された排出管65

0が接続されている。なお、図5中、矢印は排気ガスの流れを示している。

また、図5において、ハニカム構造体60は、図1に示したハニカム構造体10であつてもよく、図3に示したハニカム構造体30であつてもよい。

- [0115] このような構成からなる排気ガス浄化装置600では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管640を通してケーシング630内に導入され、ハニカム構造体60の貫通孔から壁部(隔壁)を通過してこの壁部(隔壁)でパーティキュレートが捕集されて浄化された後、排出管650を通して外部へ排出されることとなる。
- [0116] また、ハニカム構造体60の壁部(隔壁)捕集されたパーティキュレートは、壁部に担持された触媒により、上述した再生方法(1)又は再生方法(2)により酸化除去され、ハニカム構造体60の再生処理が行われる。
- [0117] 以上、説明した通り、本発明のハニカム構造体は、該ハニカム構造体を構成するセラミックブロックの開口率 α と触媒の担持量 β とが、上記式(1)の関係を満たすものであるため、壁部に蓄積されたパーティキュレートを酸化除去するために必要な触媒が十分に担持されており、ハニカム構造体の再生処理を行うと、その再生率が非常に優れたものとなる。

実施例

- [0118] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。
- [0119] 実施例1〜4、比較例1
- (1) 平均粒径 $30\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末80重量部と、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の金属シリコンと20重量部を湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー(メチルセルロース)を5重量部、水を10重量部加えて混練して混合組成物を得た。次に、上記混合組成物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図2(a)に示した多孔質セラミック部材20と略同形状の生成形体を作製した。
- [0120] 次に、マイクロ波乾燥機を用いて上記生成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、 400°C で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 1450°C 、1時

間で焼成を行うことにより、気孔率が50%、平均気孔径が $20\mu\text{m}$ 、その大きさが $34.3\text{mm} \times 34.3\text{mm} \times 150.5\text{mm}$ で、セル密度が198個/平方インチ、隔壁の厚さが 0.43mm の炭化珪素粒子とシリコンとの複合体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

[0121] (2) 繊維長 $20\mu\text{m}$ のアルミナファイバー30重量%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、上述した多孔質セラミック部材の積層体の作製方法で、上記多孔質セラミック部材を結束するシール材層の厚さが 1.0mm となるように、多数結束させて積層体を作製し、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、直径が 144mm で円柱形状のセラミックブロックを作製した。

[0122] 次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率: 3%、繊維長: $0.1\sim 100\text{mm}$) 23.3重量%、無機粒子として平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル(ゾル中の SiO_2 の含有率: 30重量%) 7重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

[0123] 次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ 1.0mm のシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を 120°C で乾燥して、外周にシール材層を形成した。

[0124] 得られたセラミックブロックの開口率は、55.9%であった。

なお、係る開口率を上記式(1)に代入して算出される触媒の担持量は、 2.8g/L 以上であり、上記式(2)に代入して算出される触媒の担持量は、 6.0g/L 以下である。

[0125] (3) 次に、上記実施の形態において担持方法(2)の場合として説明した方法により触媒サポート材層として γ -アルミナを上記セラミックブロックの壁部(隔壁)に形成し、該触媒サポート材層に白金をインシピアント・ウェットネス法により担持させた。

なお、白金の担持量は、 3.0g/L (実施例1)、 4.4g/L (実施例2)、 6.0g/L (実施例3)、 6.3g/L (実施例4)、 2.6g/L (比較例1)であった。

[0126] 実施例5-8、比較例2

(1) 多孔質セラミック部材のセル密度を316個／平方インチ、隔壁の厚さを0.36mmとしたほかは、実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

[0127] (2) 実施例1の(2)と同様にして、外周にシール材層が形成されたセラミックブロックを作製した。得られたセラミックブロックの開口率は、54.4%であった。

なお、係る開口率を上記式(1)に代入して算出される触媒の担持量は、3.0g/L以上であり、上記式(2)に代入して算出される触媒の担持量は、6.2g/L以下である。

[0128] (3) 実施例1の(3)と同様にして触媒サポート材層を形成し、該触媒サポート材層に白金を担持させ、円柱形状のハニカム構造体を製造した。なお、白金の担持量は、3.0g/L(実施例5)、4.4g/L(実施例6)、6.0g/L(実施例7)、6.3g/L(実施例8)、2.6g/L(比較例2)であった。

[0129] 実施例9～12、比較例3

(1) 多孔質セラミック部材のセル密度を430個／平方インチ、隔壁の厚さを0.31mmとしたほかは、実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

[0130] (2) 実施例1の(2)と同様にして、外周にシール材層が形成されたセラミックブロックを作製した。得られたセラミックブロックの開口率は、55.1%であった。

なお、係る開口率を上記式(1)に代入して算出される触媒の担持量は、2.9g/L以上であり、上記式(2)に代入して算出される触媒の担持量は、6.1g/L以下である。

[0131] (3) 実施例1の(3)と同様にして触媒サポート材層を形成し、該触媒サポート材層に白金を担持させ、円柱形状のハニカム構造体を製造した。なお、白金の担持量は、3.0g/L(実施例9)、4.4g/L(実施例10)、6.0g/L(実施例11)、6.3g/L(実施例12)、2.6g/L(比較例3)であった。

[0132] 実施例13～16、比較例4

(1) 多孔質セラミック部材のセル密度を967個／平方インチ、隔壁の厚さを0.20mmとしたほかは、実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

[0133] (2) 実施例1の(2)と同様にして、外周にシール材層が形成されたセラミックブロックを作製した。得られたセラミックブロックの開口率は、55.8%であった。

なお、係る開口率を上記式(1)に代入して算出される触媒の担持量は、2.8g/L以上であり、上記式(2)に代入して算出される触媒の担持量は、6.0g/L以下である。

- [0134] (3) 実施例1の(3)と同様にして触媒サポート材層を形成し、該触媒サポート材層に白金を担持させ、円柱形状のハニカム構造体を製造した。なお、白金の担持量は、3.0g/L(実施例13)、4.4g/L(実施例14)、6.0g/L(実施例15)、6.3g/L(実施例16)、2.6g/L(比較例4)であった。
- [0135] 実施例17～20、比較例5
- (1) 多孔質セラミック部材のセル密度を123個/平方インチとしたほかは、実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。即ち、隔壁の厚さは、0.43mmであった。
- [0136] (2) 実施例1の(2)と同様にして、外周にシール材層が形成されたセラミックブロックを作製した。得られたセラミックブロックの開口率は、63.7%であった。
- なお、係る開口率を上記式(1)に代入して算出される触媒の担持量は、1.8g/L以上であり、上記式(2)に代入して算出される触媒の担持量は、5.0g/L以下である。
- [0137] (3) 実施例1の(3)と同様にして触媒サポート材層を形成し、該触媒サポート材層に白金を担持させ、円柱形状のハニカム構造体を製造した。なお、白金の担持量は、2.0g/L(実施例17)、3.4g/L(実施例18)、5.0g/L(実施例19)、5.3g/L(実施例20)、1.7g/L(比較例5)であった。
- [0138] 実施例21～24、比較例6
- (1) 多孔質セラミック部材のセル密度を198個/平方インチとしたほかは、実施例5の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。即ち、隔壁の厚さは、0.36mmであった。
- [0139] (2) 実施例1の(2)と同様にして、外周にシール材層が形成されたセラミックブロックを作製した。得られたセラミックブロックの開口率は、62.4%であった。
- なお、係る開口率を上記式(1)に代入して算出される触媒の担持量は、2.0g/L以上であり、上記式(2)に代入して算出される触媒の担持量は、5.2g/L以下である。
- [0140] (3) 実施例1の(3)と同様にして触媒サポート材層を形成し、該触媒サポート材層に白金を担持させ、円柱形状のハニカム構造体を製造した。なお、白金の担持量は、2.0g/L(実施例21)、3.4g/L(実施例22)、5.0g/L(実施例23)、5.3g/L(実施例24)、1.7g/L(比較例6)であった。

[0141] 実施例25～28、比較例7

(1) 多孔質セラミック部材のセル密度を265個／平方インチとしたほかは、実施例9の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。即ち、隔壁の厚さは、0.31mmであった。

[0142] (2) 実施例1の(2)と同様にして、外周にシール材層が形成されたセラミックブロックを作製した。得られたセラミックブロックの開口率は、63.3%であった。

なお、係る開口率を上記式(1)に代入して算出される触媒の担持量は、1.9g/L以上であり、上記式(2)に代入して算出される触媒の担持量は、5.1g/L以下である。

[0143] (3) 実施例1の(3)と同様にして触媒サポート材層を形成し、該触媒サポート材層に白金を担持させ、円柱形状のハニカム構造体を製造した。なお、白金の担持量は、2.0g/L(実施例25)、3.4g/L(実施例26)、5.0g/L(実施例27)、5.3g/L(実施例28)、1.7g/L(比較例7)であった。

[0144] 実施例29～32、比較例8

(1) 多孔質セラミック部材のセル密度を634個／平方インチとしたほかは、実施例13の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。即ち、隔壁の厚さは、0.20mmであった。

[0145] (2) 実施例1の(2)と同様にして、外周にシール材層が形成されたセラミックブロックを作製した。得られたセラミックブロックの開口率は、63.0%であった。

なお、係る開口率を上記式(1)に代入して算出される触媒の担持量は、1.9g/L以上であり、上記式(2)に代入して算出される触媒の担持量は、5.1g/L以下である。

[0146] (3) 実施例1の(3)と同様にして触媒サポート材層を形成し、該触媒サポート材層に白金を担持させ、円柱形状のハニカム構造体を製造した。なお、白金の担持量は、2.0g/L(実施例29)、3.4g/L(実施例30)、5.0g/L(実施例31)、5.3g/L(実施例32)、1.7g/L(比較例8)であった。

[0147] 実施例33～36、比較例9

(1) 多孔質セラミック部材のセル密度を55個／平方インチとしたほかは、実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。即ち、隔壁の厚さは、0.43mmであった。

- [0148] (2)実施例1の(2)と同様にして、外周にシール材層が形成されたセラミックブロックを作製した。得られたセラミックブロックの開口率は、74.2%であった。
- なお、係る開口率を上記式(1)に代入して算出される触媒の担持量は、0.53g/L以上であり、上記式(2)に代入して算出される触媒の担持量は、3.73g/L以下である。
- [0149] (3)実施例1の(3)と同様にして触媒サポート材層を形成し、該触媒サポート材層に白金を担持させ、円柱形状のハニカム構造体を製造した。なお、白金の担持量は、0.55g/L(実施例33)、2.15g/L(実施例34)、3.60g/L(実施例35)、4.00g/L(実施例36)、0.40g/L(比較例9)であった。
- [0150] 実施例37〜40、比較例10
- (1)多孔質セラミック部材のセル密度を79個/平方インチとしたほかは、実施例5の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。即ち、隔壁の厚さは、0.36mmであった。
- [0151] (2)実施例1の(2)と同様にして、外周にシール材層が形成されたセラミックブロックを作製した。得られたセラミックブロックの開口率は、74.6%であった。
- なお、係る開口率を上記式(1)に代入して算出される触媒の担持量は、0.48g/L以上であり、上記式(2)に代入して算出される触媒の担持量は、3.68g/L以下である。
- [0152] (3)実施例1の(3)と同様にして触媒サポート材層を形成し、該触媒サポート材層に白金を担持させ、円柱形状のハニカム構造体を製造した。なお、白金の担持量は、0.55g/L(実施例37)、2.15g/L(実施例38)、3.60g/L(実施例39)、4.00g/L(実施例40)、0.40g/L(比較例10)であった。
- [0153] 実施例41〜44、比較例11
- (1)多孔質セラミック部材のセル密度を107個/平方インチとしたほかは、実施例9の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。即ち、隔壁の厚さは、0.31mmであった。
- [0154] (2)実施例1の(2)と同様にして、外周にシール材層が形成されたセラミックブロックを作製した。得られたセラミックブロックの開口率は、75.1%であった。

なお、係る開口率を上記式(1)に代入して算出される触媒の担持量は、0.41g/L以上であり、上記式(2)に代入して算出される触媒の担持量は、3.61g/L以下である。

[0155] (3)実施例1の(3)と同様にして触媒サポート材層を形成し、該触媒サポート材層に白金を担持させ、円柱形状のハニカム構造体を製造した。なお、白金の担持量は、0.55g/L(実施例41)、2.15g/L(実施例42)、3.60g/L(実施例43)、4.00g/L(実施例44)、0.40g/L(比較例11)であった。

[0156] 実施例45〜48、比較例12

(1)多孔質セラミック部材のセル密度を265個/平方インチとしたほかは、実施例13の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。即ち、隔壁の厚さは、0.20mmであった。

[0157] (2)実施例1の(2)と同様にして、外周にシール材層が形成されたセラミックブロックを作製した。得られたセラミックブロックの開口率は、74.7%であった。

なお、係る開口率を上記式(1)に代入して算出される触媒の担持量は、0.46g/L以上であり、上記式(2)に代入して算出される触媒の担持量は、3.66g/L以下である。

[0158] (3)実施例1の(3)と同様にして触媒サポート材層を形成し、該触媒サポート材層に白金を担持させ、円柱形状のハニカム構造体を製造した。なお、白金の担持量は、0.55g/L(実施例45)、2.15g/L(実施例46)、3.60g/L(実施例47)、4.00g/L(実施例48)、0.40g/L(比較例12)であった。

[0159] 実施例1〜48及び比較例1〜12に係るハニカム構造体をエンジンの排気通路に配設した図5に示したような排気ガス浄化装置に設置し、上記エンジンを回転数3000 min⁻¹、トルク50Nmで所定の時間運転し、パティキュレート捕集を行った後、電気ヒータを用いてハニカム構造体を550℃に加熱して再生する再生処理を20回繰り返す。パティキュレートの燃え残りの有無を観察した。なお、燃え残りの有無は、ハニカム構造体を長手方向に垂直な方向に切断し、SEMを使用して15箇所を観察した。ここで、各実施例および比較例について、サンプルを2個作製しておき、1回目の再生処理終了後に、全ての実施例および比較例に係るサンプルについて観察し、1回

目終了時に燃え残りが発生しなかったものについては、20回の再生処理終了後に再度観察した。

その結果を下記の表1～3に示した。

なお、表1において、パーティキュレート捕集と再生処理とを20回繰り返しても燃え残りが発生しなかったものを○と表示し、20回目で燃え残りが発生したものを△と表示し、1回目で燃え残りが発生したものを×で表示した。

[0160] [表1]

| | 開口率 (%) | セル密度 (個/inch ²) | 隔壁の厚さ (mm) | 式(1)算出値 (※1) | 式(2)算出値 (※2) | 白金担持量 (g/L) | 評価 |
|-------|------------|--------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|----------------|----|
| 実施例1 | 55.9 | 198 | 0.43 | 2.8 | 6.0 | 3.0 | ○ |
| 実施例2 | 55.9 | 198 | 0.43 | 2.8 | 6.0 | 4.4 | ○ |
| 実施例3 | 55.9 | 198 | 0.43 | 2.8 | 6.0 | 6.0 | ○ |
| 実施例4 | 55.9 | 198 | 0.43 | 2.8 | 6.0 | 6.3 | △ |
| 実施例5 | 54.4 | 316 | 0.36 | 3.0 | 6.2 | 3.0 | ○ |
| 実施例6 | 54.4 | 316 | 0.36 | 3.0 | 6.2 | 4.4 | ○ |
| 実施例7 | 54.4 | 316 | 0.36 | 3.0 | 6.2 | 6.0 | ○ |
| 実施例8 | 54.4 | 316 | 0.36 | 3.0 | 6.2 | 6.3 | △ |
| 実施例9 | 55.1 | 430 | 0.31 | 2.9 | 6.1 | 3.0 | ○ |
| 実施例10 | 55.1 | 430 | 0.31 | 2.9 | 6.1 | 4.4 | ○ |
| 実施例11 | 55.1 | 430 | 0.31 | 2.9 | 6.1 | 6.0 | ○ |
| 実施例12 | 55.1 | 430 | 0.31 | 2.9 | 6.1 | 6.3 | △ |
| 実施例13 | 55.8 | 967 | 0.20 | 2.8 | 6.0 | 3.0 | ○ |
| 実施例14 | 55.8 | 967 | 0.20 | 2.8 | 6.0 | 4.4 | ○ |
| 実施例15 | 55.8 | 967 | 0.20 | 2.8 | 6.0 | 6.0 | ○ |
| 実施例16 | 55.8 | 967 | 0.20 | 2.8 | 6.0 | 6.3 | △ |
| 比較例1 | 55.9 | 198 | 0.43 | 2.8 | 6.0 | 2.6 | × |
| 比較例2 | 54.4 | 316 | 0.36 | 3.0 | 6.2 | 2.6 | × |
| 比較例3 | 55.1 | 430 | 0.31 | 2.9 | 6.1 | 2.6 | × |
| 比較例4 | 55.8 | 967 | 0.20 | 2.8 | 6.0 | 2.6 | × |

※1: 式(1)に開口率を代入して算出した触媒の担持量の下限值(g/L)

※2: 式(2)に開口率を代入して算出した触媒の担持量の上限值(g/L)

[0161] [表2]

| | 開口率 (%) | セル密度 (個/inch ²) | 隔壁の厚さ (mm) | 式(1)算出値 (※1) | 式(2)算出値 (※2) | 白金担持量 (g/L) | 評価 |
|-------|------------|--------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|----------------|----|
| 実施例17 | 63.7 | 123 | 0.43 | 1.8 | 5.0 | 2.0 | ○ |
| 実施例18 | 63.7 | 123 | 0.43 | 1.8 | 5.0 | 3.4 | ○ |
| 実施例19 | 63.7 | 123 | 0.43 | 1.8 | 5.0 | 5.0 | ○ |
| 実施例20 | 63.7 | 123 | 0.43 | 1.8 | 5.0 | 5.3 | △ |
| 実施例21 | 62.4 | 198 | 0.36 | 2.0 | 5.2 | 2.0 | ○ |
| 実施例22 | 62.4 | 198 | 0.36 | 2.0 | 5.2 | 3.4 | ○ |
| 実施例23 | 62.4 | 198 | 0.36 | 2.0 | 5.2 | 5.0 | ○ |
| 実施例24 | 62.4 | 198 | 0.36 | 2.0 | 5.2 | 5.3 | △ |
| 実施例25 | 63.3 | 265 | 0.31 | 1.9 | 5.1 | 2.0 | ○ |
| 実施例26 | 63.3 | 265 | 0.31 | 1.9 | 5.1 | 3.4 | ○ |
| 実施例27 | 63.3 | 265 | 0.31 | 1.9 | 5.1 | 5.0 | ○ |
| 実施例28 | 63.3 | 265 | 0.31 | 1.9 | 5.1 | 5.3 | △ |
| 実施例29 | 63.0 | 634 | 0.20 | 1.9 | 5.1 | 2.0 | ○ |
| 実施例30 | 63.0 | 634 | 0.20 | 1.9 | 5.1 | 3.4 | ○ |
| 実施例31 | 63.0 | 634 | 0.20 | 1.9 | 5.1 | 5.0 | ○ |
| 実施例32 | 63.0 | 634 | 0.20 | 1.9 | 5.1 | 5.3 | △ |
| 比較例5 | 63.7 | 123 | 0.43 | 1.8 | 5.0 | 1.7 | × |
| 比較例6 | 62.4 | 198 | 0.36 | 2.0 | 5.2 | 1.7 | × |
| 比較例7 | 63.3 | 265 | 0.31 | 1.9 | 5.1 | 1.7 | × |
| 比較例8 | 63.0 | 634 | 0.20 | 1.9 | 5.1 | 1.7 | × |

※1: 式(1)に開口率を代入して算出した触媒の担持量の下限值(g/L)

※2: 式(2)に開口率を代入して算出した触媒の担持量の上限值(g/L)

[0162] [表3]

| | 開口率 (%) | セル密度 (個/inch ²) | 隔壁の厚さ (mm) | 式(1)算出値 (※1) | 式(2)算出値 (※2) | 白金担持量 (g/L) | 評価 |
|-------|------------|--------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|----------------|----|
| 実施例33 | 74.2 | 55 | 0.43 | 0.53 | 3.73 | 0.55 | ○ |
| 実施例34 | 74.2 | 55 | 0.43 | 0.53 | 3.73 | 2.15 | ○ |
| 実施例35 | 74.2 | 55 | 0.43 | 0.53 | 3.73 | 3.60 | ○ |
| 実施例36 | 74.2 | 55 | 0.43 | 0.53 | 3.73 | 4.00 | △ |
| 実施例37 | 74.6 | 79 | 0.36 | 0.48 | 3.68 | 0.55 | ○ |
| 実施例38 | 74.6 | 79 | 0.36 | 0.48 | 3.68 | 2.15 | ○ |
| 実施例39 | 74.6 | 79 | 0.36 | 0.48 | 3.68 | 3.60 | ○ |
| 実施例40 | 74.6 | 79 | 0.36 | 0.48 | 3.68 | 4.00 | △ |
| 実施例41 | 75.1 | 107 | 0.31 | 0.41 | 3.61 | 0.55 | ○ |
| 実施例42 | 75.1 | 107 | 0.31 | 0.41 | 3.61 | 2.15 | ○ |
| 実施例43 | 75.1 | 107 | 0.31 | 0.41 | 3.61 | 3.60 | ○ |
| 実施例44 | 75.1 | 107 | 0.31 | 0.41 | 3.61 | 4.00 | △ |
| 実施例45 | 74.7 | 265 | 0.20 | 0.46 | 3.66 | 0.55 | ○ |
| 実施例46 | 74.7 | 265 | 0.20 | 0.46 | 3.66 | 2.15 | ○ |
| 実施例47 | 74.7 | 265 | 0.20 | 0.46 | 3.66 | 3.60 | ○ |
| 実施例48 | 74.7 | 265 | 0.20 | 0.46 | 3.66 | 4.00 | △ |
| 比較例9 | 74.2 | 55 | 0.43 | 0.53 | 3.73 | 0.40 | × |
| 比較例10 | 74.6 | 79 | 0.36 | 0.48 | 3.68 | 0.40 | × |
| 比較例11 | 75.1 | 107 | 0.31 | 0.41 | 3.61 | 0.40 | × |
| 比較例12 | 74.7 | 265 | 0.20 | 0.46 | 3.66 | 0.40 | × |

※1: 式(1)に開口率を代入して算出した触媒の担持量の下限值(g/L)

※2: 式(2)に開口率を代入して算出した触媒の担持量の上限值(g/L)

[0163] 表1～3に示した結果より明らかなように、実施例1～3、実施例5～7、実施例9～11、実施例13～15、実施例17～19、実施例21～23、実施例25～27、実施例29～

31、実施例33～35、実施例37～39、実施例41～43及び実施例45～47に係るハニカム構造体は、セラミックブロックの開口率に対する白金の担持量が、上記式(1)及び式(2)の関係を満たすものであり、パティキュレートの捕集と再生処理とを20回繰り返してもパティキュレートの燃え残りが殆ど観察されず、非常に再生率に優れたハニカム構造体であった。

[0164] また、実施例4、実施例8、実施例12、実施例16、実施例20、実施例24、実施例28、実施例32、実施例36、実施例40、実施例44及び実施例48に係るハニカム構造体は、セラミックブロックの開口率に対する白金の担持量が、上記式(1)の関係は満たすものの、上記式(2)の関係は満たしておらず、パティキュレートの捕集と再生処理とを繰り返し20回行ったところでパティキュレートの燃え残りが観察され、再生率がやや劣るものであった。

[0165] 一方、比較例1～12に係るハニカム構造体は、セラミックブロックの開口率に対する白金の担持量が、上記式(1)の関係を満たしておらず、1回目のパティキュレートの捕集と再生処理でパティキュレートの燃え残りが観察され、その再生率が非常に低いものであった。

図面の簡単な説明

[0166] [図1]本発明の排気ガス浄化用フィルタの一例を模式的に示した斜視図である。

[図2](a)は、図1に示した排気ガス浄化用ハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示した多孔質セラミック部材のA-A線断面図である。

[図3](a)は、本発明の排気ガス浄化用ハニカム構造体の別の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示したハニカム構造体のB-B線断面図である。

[図4]本発明の排気ガス浄化用ハニカム構造体におけるセラミックブロックの開口率 α と、触媒の担持量との関係を示したグラフである。

[図5]本発明の本発明の排気ガス浄化用ハニカム構造体を用いた排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[図6]従来の排気ガス浄化システムにおいて使用される触媒担体の一例を模式的に示した断面斜視図である。

[図7]従来の排気ガス浄化用ハニカム構造体の一例を模式的に示した断面斜視図である。

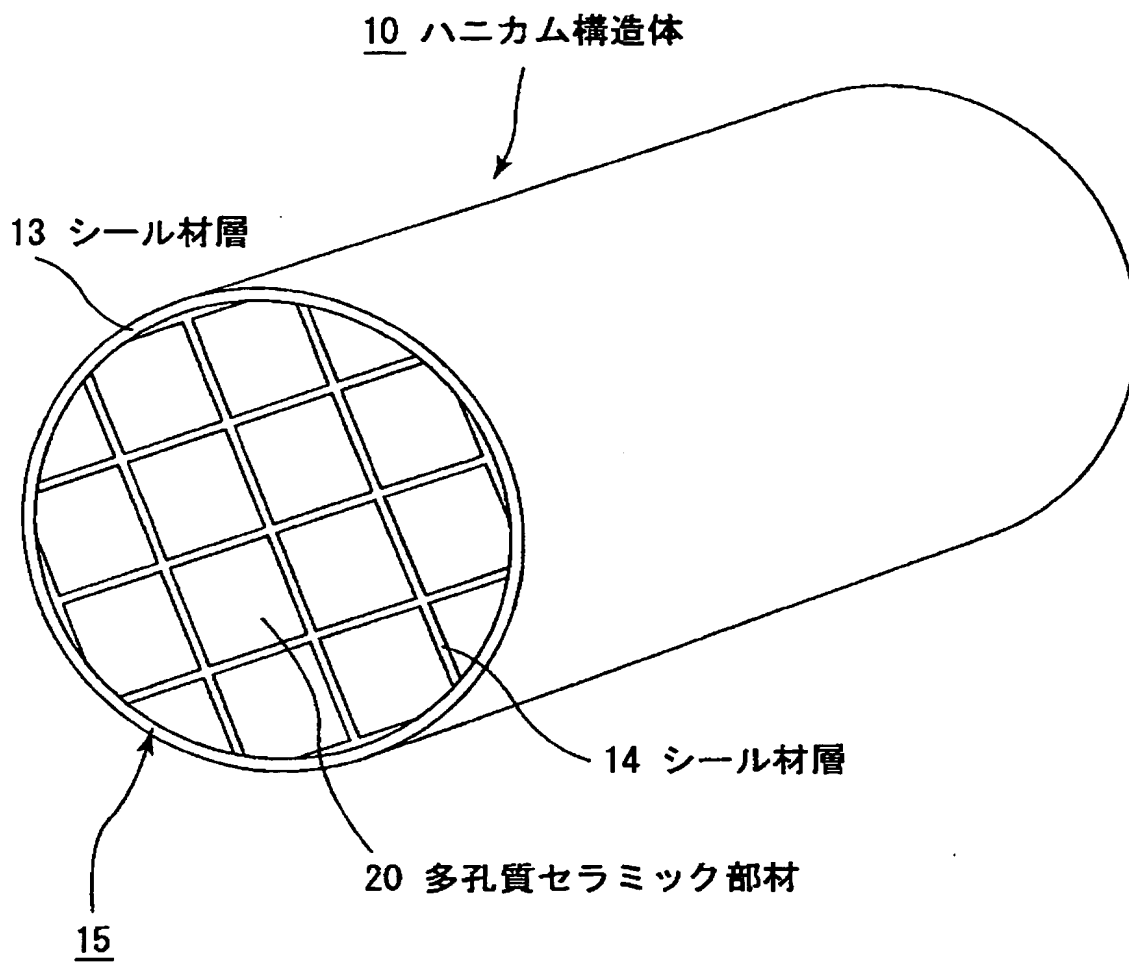
符号の説明

- [0167] 10、30 ハニカム構造体
13、14 シール材層
15、35 セラミックブロック
20 多孔質セラミック部材
21、31 貫通孔
22、32 封止材
23 隔壁(壁部)
33 壁部

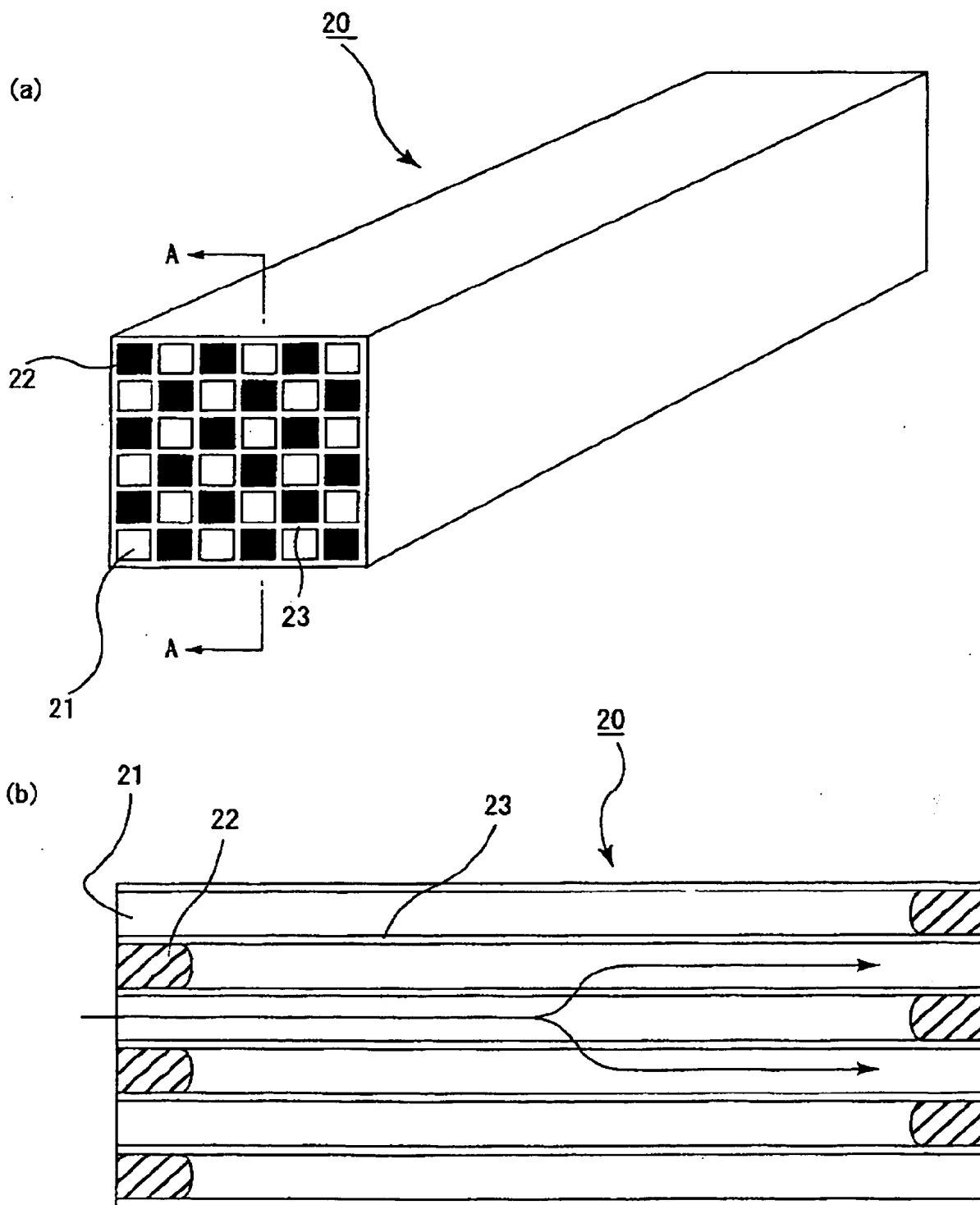
請求の範囲

- [1] 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設され、これらの貫通孔のいずれか一方の端部が封止されてなる柱状の多孔質セラミック部材が、1又は2以上集合してなるハニカム構造体であって、
前記多孔質セラミック部材は、セラミック粒子とシリコンとからなる複合体であるとともに、前記壁部には、触媒が担持されており、
前記ハニカム構造体の開口率 α (%)と前記触媒の担持量 β (g/L)とが、下記式(1)の関係を有することを特徴とするハニカム構造体。
$$9.8 - 0.125 \times \alpha \leq \beta \cdots (1)$$
- [2] 前記ハニカム構造体の開口率 α (%)と触媒の担持量 β (g/L)とが、下記式(2)の関係を有する請求項1に記載のハニカム構造体。
$$13 - 0.125 \times \alpha \geq \beta \cdots (2)$$
- [3] 前記セラミック構造体は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設され、これらの貫通孔のいずれか一方の端部が封止されてなる柱状の多孔質セラミック部材が、シール材層を介して複数個結束されたものである請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
- [4] 前記複合体は、セラミック粒子がシリコンを介して結合された多孔質セラミックである請求項1〜3のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [5] 前記セラミック粒子は、炭化珪素である請求項1〜4のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [6] 排気ガス浄化用フィルタとして用いられる請求項1〜5のいずれかに記載のハニカム構造体。

[図1]

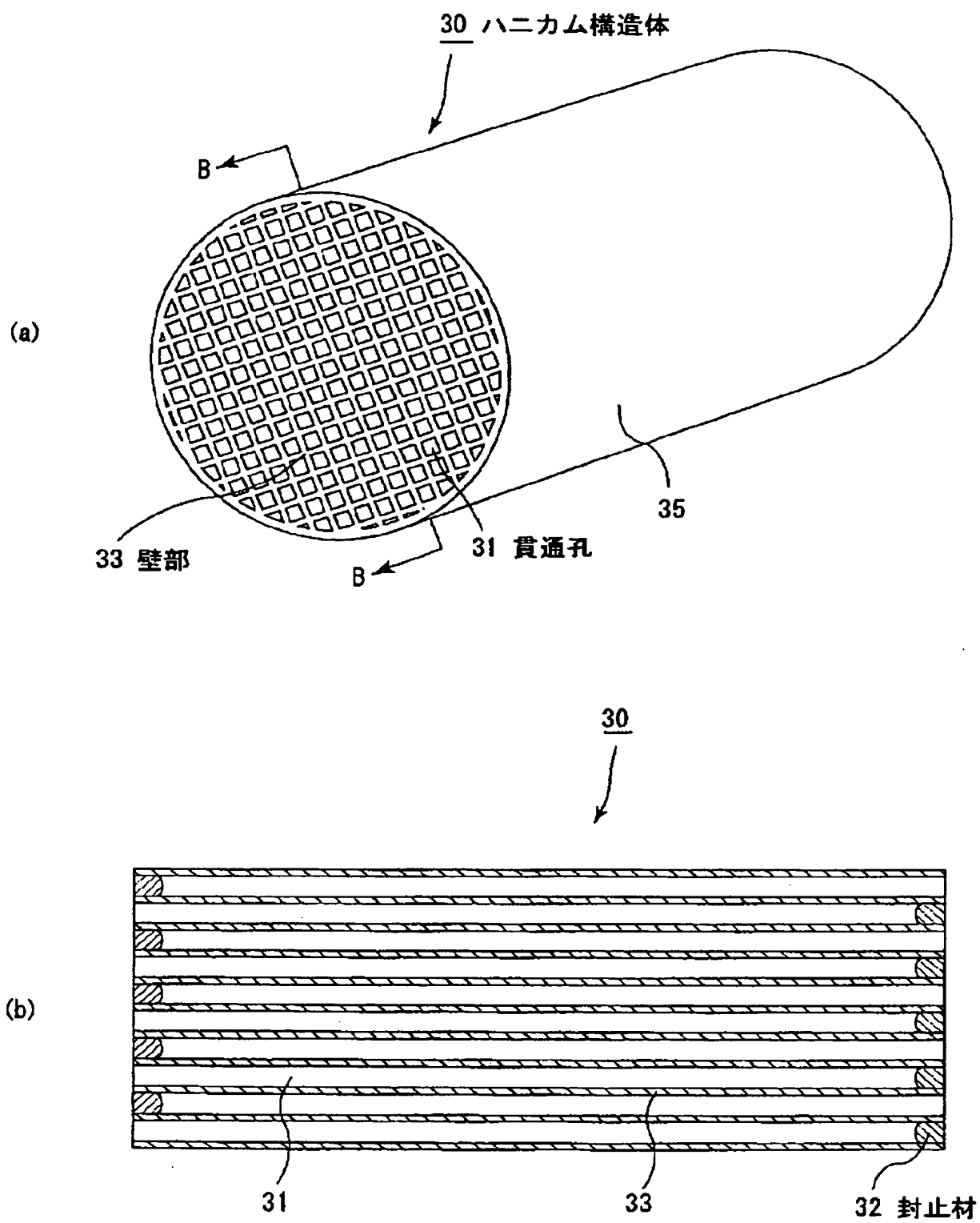


[図2]

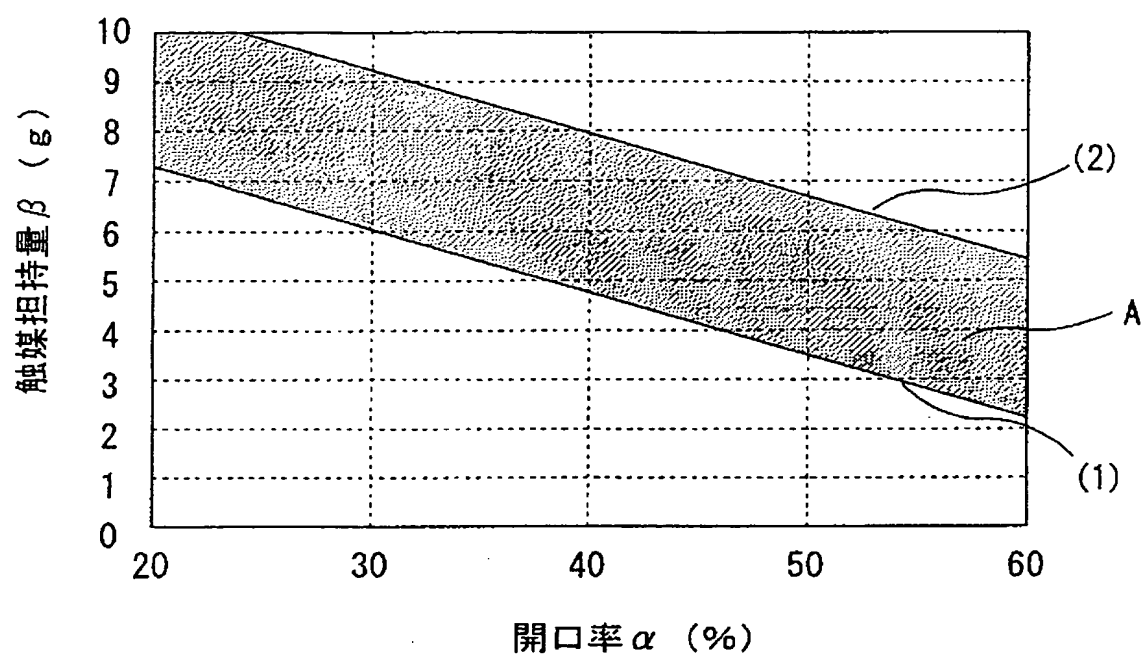


A-A線断面図

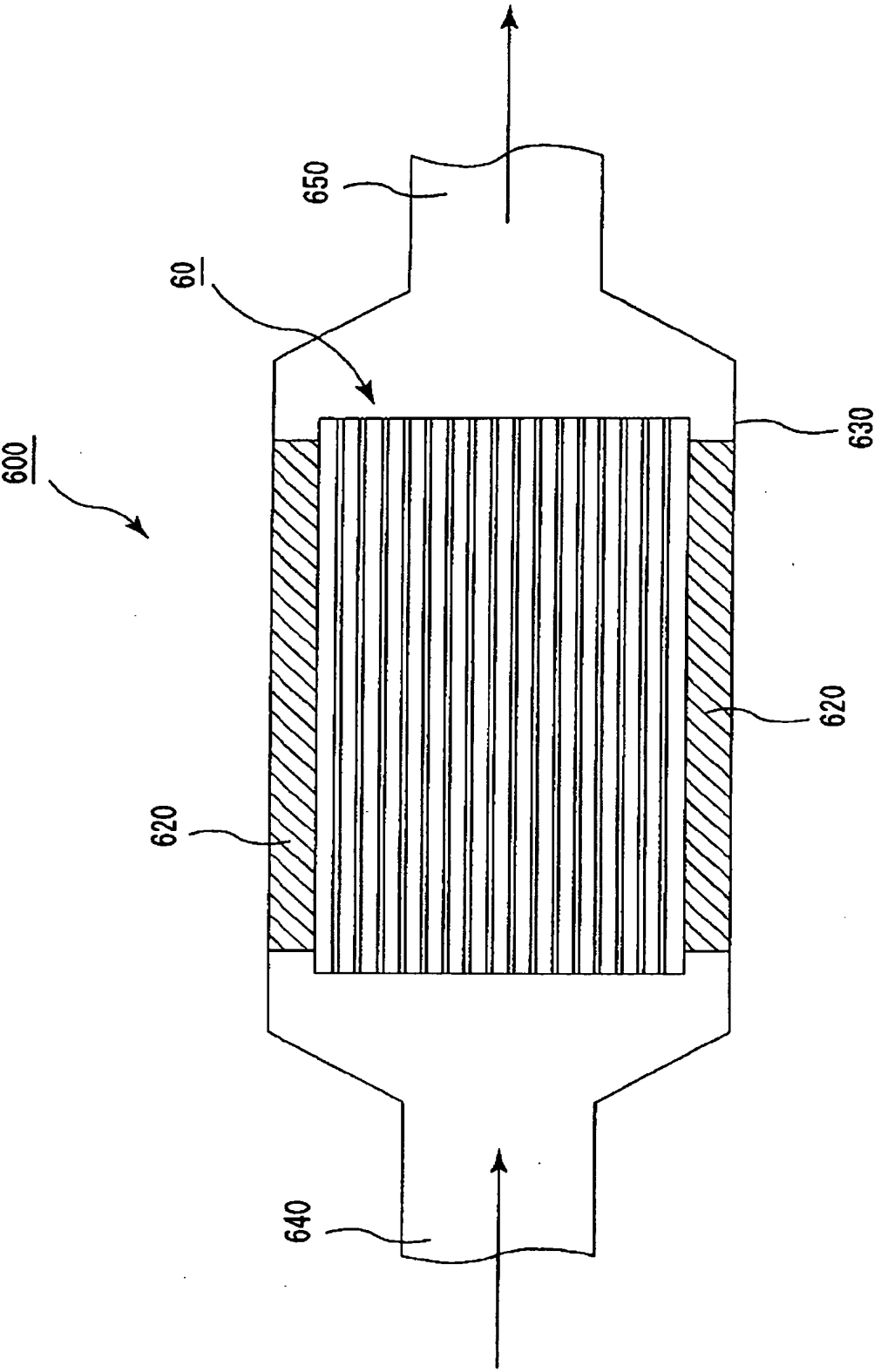
[図3]



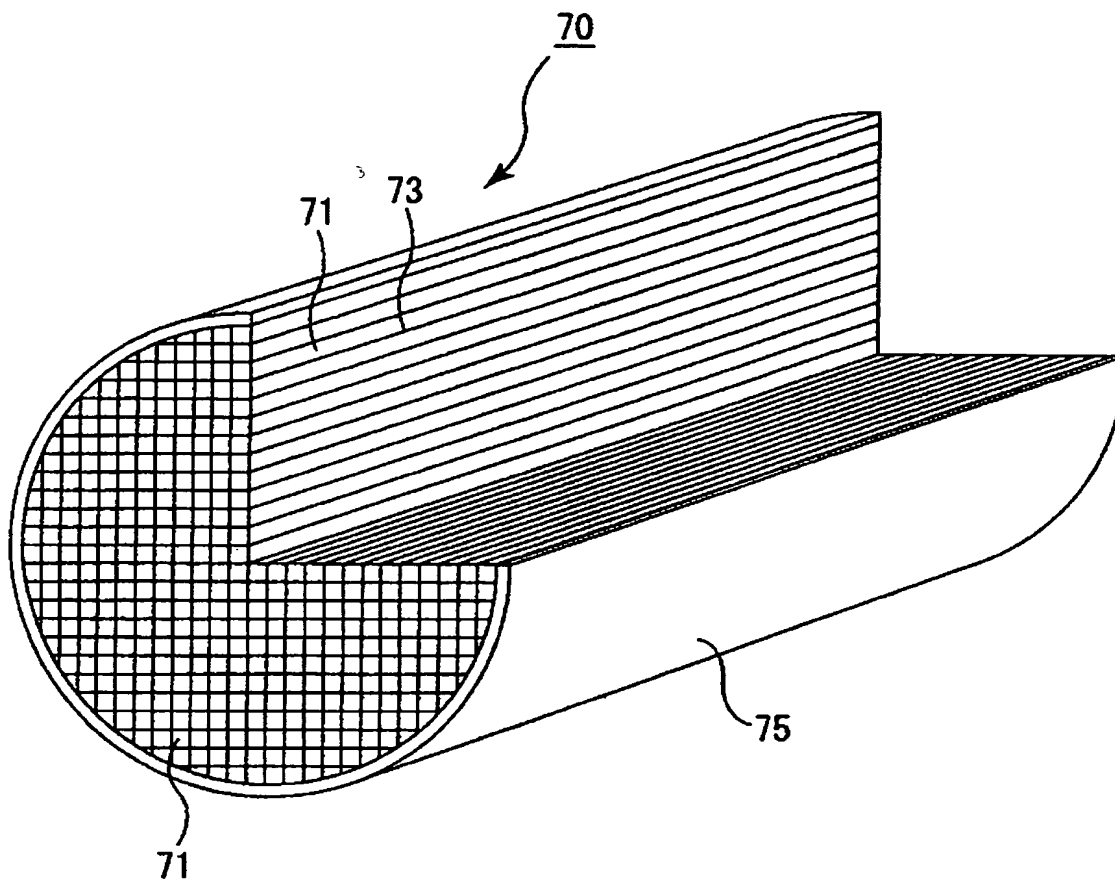
[図4]



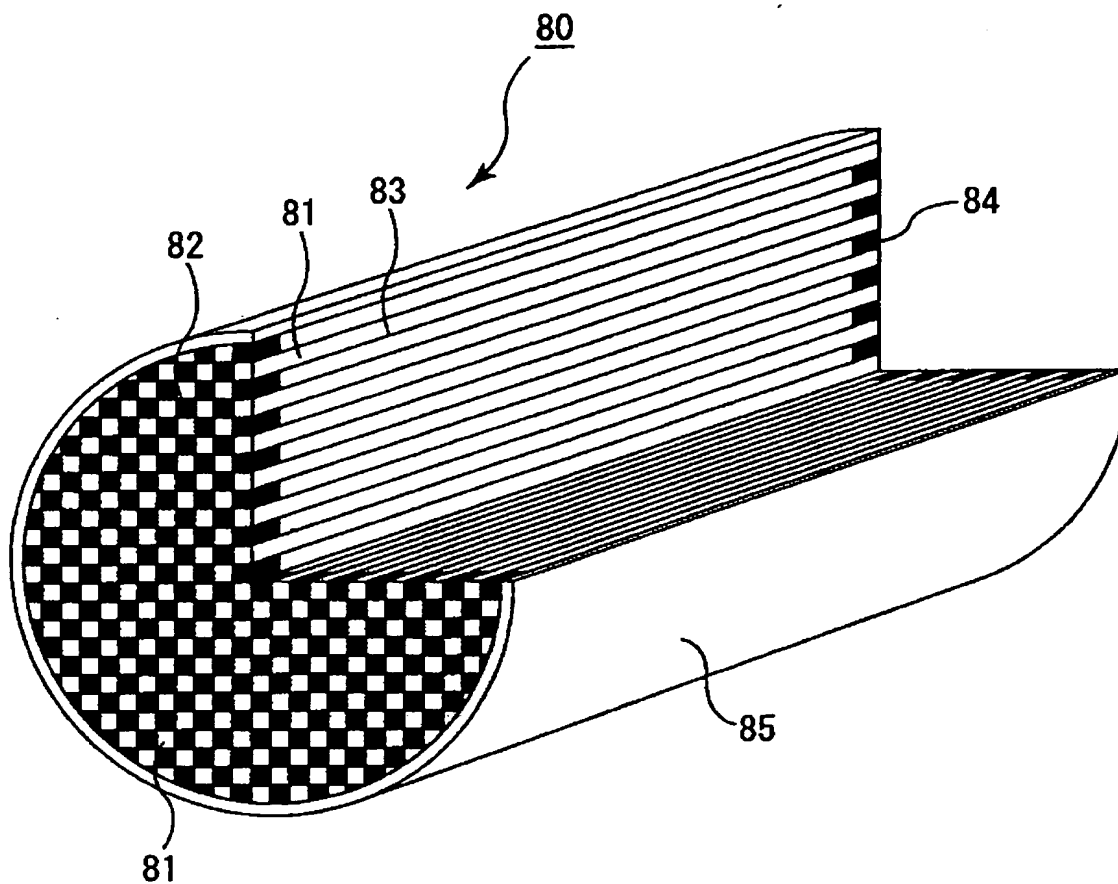
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/20, 53/94, B01J35/04, C04B38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D39/20, 53/94, B01J35/04, C04B38/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO 2002/096827 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 05 December, 2002 (05.12.02), Page 10, line 16 to page 12, line 13; page 19, line 8 to page 23, line 23 & EP 1403231 A1 | 1-6 |
| A | JP 2002-253916 A (NGK Insulators, Ltd.), 10 September, 2002 (10.09.02), Claims & US 2003/0138596 A1 & EP 1366792 A1 | 1-6 |
| A | JP 11-179158 A (NGK Insulators, Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; Par. No. [0059] & EP 909579 A1 | 1-6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 February, 2005 (24.02.05)Date of mailing of the international search report
15 March, 2005 (15.03.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016442

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| P,A | JP 2004-19498 A (Toyota Motor Corp.), 22 January, 2004 (22.01.04), Claims; Par. Nos. [0029] to [0030] & US 2004/0018123 A1 & EP 1371826 A2 | 1-6 |
| P,A | JP 2004-76717 A (Toyota Motor Corp.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims; Par. Nos. [0035] to [0037] (Family: none) | 1-6 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ B01D 39/20、53/94、
 B01J 35/04、C04B 38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ B01D 39/20、53/94、
 B01J 35/04、C04B 38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2004
 日本国登録実用新案公報 1994-2004
 日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | WO2002/096827 A1 (イビデン株式会社) 2002. 12. 05, 第10頁16行-第12頁13行, 第19頁8行-第23頁23行 & EP 1403231 A1 | 1-6 |
| A | JP 2002-253916 A (日本碍子株式会社) 2002. 09. 10, 特許請求の範囲 & US 2003/0138596 A1 & EP 1366792 A1 | 1-6 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 02. 2005

国際調査報告の発送日

15. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 服部 智

4 Q 8822

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 11-179158 A (日本碍子株式会社) 1999. 07. 06, 特許請求の範囲, 段落【0059】 & EP 909579 A1 | 1-6 |
| P, A | JP 2004-19498 A (トヨタ自動車株式会社) 2004. 01. 22, 特許請求の範囲, 段落【0029】-【0030】 & US 2004/0018123 A1 & EP 1371826 A2 | 1-6 |
| P, A | JP 2004-76717 A (トヨタ自動車株式会社) 2004. 03. 11, 特許請求の範囲, 段落【0035】-【0037】 (ファミリーなし) | 1-6 |